

Hydrophilic membrane and method for its production

Patent Number: ☐ US5376274
Publication date: 1994-12-27
Inventor(s): MULLER HEINZ-JOACHIM (DE); RENNER TILO (DE); KUCHAR ANNELIESE (DE)
Applicant(s): SEITZ FILTER WERKE (DE)
Requested Patent: ☐ EP0571871, A3, B1
Application Number: US19930062854 19930517
Priority Number(s): DE19924217335 19920526
IPC Classification: B01D39/00
EC Classification: B01D67/00J14, B01D67/00J18, B01D69/02, B01D71/68
Equivalents: ☐ DE4217335, ES2092725T

Abstract

A permanently hydrophilic membrane on an aromatic polysulphone basis and a method for its production. Due to their chemical and thermal resistivity and also because they are unobjectionable with respect to their contacting foodstuffs, membranes on an aromatic polysulphone basis represent a preferred filtration material. But since they are hydrophobic, they would have to be hydrophilated before they are used. Known hydrophilation methods were insufficient to maintain the hydrophilic properties of the membranes, especially after repeated sterilization. The new method aims at making the membranes permanently hydrophilic under sterilization conditions. In an aftertreatment step, the membranes on an aromatic polysulphone basis are conducted, before or after drying, through an impregnating bath of polyvinylpyrrolidone, a copolymer of vinylpyrrolidone and one or more hydrophobic monomers and peroxodisulphate, then heated to 70 to 150 DEG C. and cooled down again. The membranes thusly treated remain spontaneously water wettable even after the sterilization.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 571 871 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **93108053.5**(51) Int. Cl.⁵: **B01D 71/68, B01D 69/02,
B01D 67/00**(22) Anmeldetag: **18.05.93**(30) Priorität: **26.05.92 DE 4217335**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.93 Patentblatt 93/48(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT(71) Anmelder: **SEITZ-FILTER-WERKE Gmbh und
Co.
Planiger Strasse 137
W-6550 Bad Kreuznach(DE)**(72) Erfinder: **Müller, Hans-Joachim, Dr.
Graf-Siegfried-Strasse 14
W-6550 Bad Kreuznach(DE)
Erfinder: Renner, Tilo
Kreuznacher Strasse 17
W-6551 Mandel(DE)
Erfinder: Kuchar, Anneliese
Kirchstrasse 28
W-6531 Hergenfeld(DE)**(74) Vertreter: **Dr. Fuchs, Dr. Luderschmidt Dr.
Mehler, Dipl.-Ing Weiss Patentanwälte
Postfach 46 60
Abraham-Lincoln-Strasse 7
D-65036 Wiesbaden (DE)**(54) **Hydrophile Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

(57) 2.1. Aufgrund ihrer chemischen und thermischen Widerstandsfähigkeit sowie ihrer Unbedenklichkeit beim Kontakt mit Lebensmitteln und pharmazeutischen Stoffen stellen Membranen auf Basis von aromatischem Polysulfon ein bevorzugtes Filtrationsmaterial dar. Da sie aber hydrophob sind, müßten sie vor ihrem Einsatz hydrophiliert werden. Bisherige Hydrophilisierungsmethoden reichten nicht aus, um die Hydrophilie der Membranen auch nach mehrfacher Sterilisation aufrecht zu erhalten. Mit dem neuen Verfahren soll den Membranen eine unter Sterilisationsbedingungen permanente Hydrophilie vermittelt werden.

2.2 In einem Nachbehandlungsschritt werden die Membranen auf Basis aromatischer Sulfone vor oder nach dem Trocknen durch ein Imprägnierbad aus Polyvinylpyrrolidon, einem Copolymer aus Vinylpyrrolidon und einem oder mehreren hydrophoben Monomeren und Peroxodisulfat geleitet, danach auf 70 bis 150 °C erhitzt und wieder abgekühlt. Die so behandelten Membranen bleiben auch nach der Sterilisation spontan mit Wasser benetzbar.

2.3 Permanent hydrophile Membranen auf Basis von aromatischem Polysulfon und Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 0 571 871 A2

Die Erfindung bezieht sich auf eine permanent hydrophile Membran auf Basis von aromatischem Polysulfon und auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Membranen aus synthetischem Polymer, insbesondere mikroporöse Membranen, sind seit langem bekannt und werden vorzugsweise zur Filtration von Flüssigkeiten und Gasen verwendet, wie z.B. in "Kesting, R.E.: Synthetic Polymeric Membranes, McGraw Hill Book Co., New York, 1971" berichtet wird. Als polymere Materialien werden z.B. Polyolefine, Polyamide und aromatische Polysulfone eingesetzt.

Ein Großteil solcher Membranen findet bei der Filtration von wässrigen Lösungen, wie z.B. bei der Herstellung von Getränken und Pharmazeutika oder bei der Aufbereitung von Prozeßwässern Anwendung. Daher müssen solche Membranen vorteilhafterweise hydrophil sein, das heißt im trockenen Zustand spontan und vollständig mit Wasser benetzbar sein, um das wässrige Medium durch die Membran überhaupt filtrieren zu können.

In der Praxis stellt sich die Anforderung an eine vollständige Benetzbarkeit solcher Membranen besonders, weil zum einen die obligatorische Prüfung der Membranen auf ihre Tauglichkeit in situ erfolgen sollte und zum anderen, weil es insbesondere in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie oft geboten erscheint, die Membranen vor ihrer Anwendung sterilisieren zu müssen, um während dieser Anwendung das Durchwachsen von Keimen durch die Membran zu verhindern. Eine solche Sterilisation geschieht üblicherweise durch Beaufschlagung der Membranen bzw. der Filtermodule mit strömendem Dampf. Während in der Getränkeindustrie die dafür üblichen Bedingungen bei einem Dampfdruck von 1 bar (entsprechend 121°C) stattfinden, wird in der pharmazeutischen Industrie bei 2 bar Dampfdruck (entsprechend 134°C) sterilisiert. Den dabei zu stellenden hohen Anforderungen an thermische und chemische Belastung halten die meisten Membranen nach dem Stand der Technik nicht stand, da an sich aus hydrophilem Polymermaterial aufgebaute Membranen gegenüber Oxidationsmitteln instabil sind, hydrophilierte, aus an sich hydrophobem Rohstoff bestehende Membranen, insbesondere bei zusätzlicher Zugabe von Tensiden oder ähnlichem, ihre Hydrophilie aber während der Wasserdampfdestillation mehr oder weniger schnell verlieren.

Aus der EP 005 536 sind aus hydrophilen Polyamiden aufgebaute Membranen bekannt, die an und für sich eine gute Benetzbarkeit durch Wasser zeigen. Ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsmitteln wie z.B. Hypochloritlösung sowie gegenüber stark alkalischen oder sauren Lösungen, schränkt ihre Verwendbarkeit in den oben beschriebenen Anwendungsgebieten stark ein.

Aus der EP 0 108 601 sind Membranen aus hydrophobem Polypropylen bekannt, die jedoch vor ihrer Prüfung auf Tauglichkeit und vor ihrem Einsatz unter erheblichem Aufwand zuvor hydrophiliert werden müssen.

Membranen aus aromatischem Polysulfon erweisen sich Oxidationsmitteln gegenüber als außerordentlich stabil. Sie sind aber normalerweise nicht hydrophil. Allerdings sind auch eine Reihe von Membranen auf Polysulfonbasis bekannt, die unter Normalbedingungen mit Wasser benetzbar sind. In der EP 0 082 433 wird die Herstellung solcher hydrophilierten Membranen aus aromatischem Polysulfon beschrieben. Durch Koagulieren der Polymerlösung in einem Wasserbad werden die Membranen nach dem sogenannten Fällbadverfahren hergestellt und sollen nach Angabe des Erfinders "verfestigtes" Polyvinylpyrrolidon enthalten. Die so hergestellten Membranen werden als hydrophil bezeichnet, wobei die Hydrophilie durch eine Wasseraufnahme der Membranen von >11 % gekennzeichnet sein soll.

Die Hydrophilie der Membran von an sich hydrophobem Polysulfonmatrixmaterial wird in der EP 0 082 433 durch Beimengung von 15 - 70 % Polyvinylpyrrolidon (PVP) bewirkt. Solche Membranen sind nach ihrer Herstellung zwar hydrophil, verlieren aber nach mehrmaligem Dampfdestillieren bei in der pharmazeutischen Industrie obligatorischen 2 bar Dampfdruck (entsprechend 134°C) von Mal zu Mal zunehmend ihre Fähigkeit, mit Wasser benetzbar zu sein.

In der DE-PS 40 00 825 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben. Im Gegensatz zu DE-PS 31 49 976 wird typischerweise nur etwa 0,5 % Polyvinylpyrrolidon, bezogen auf das Polymer, zugesetzt. Die Membran wird aus der Polysulfonlösung durch Einwirken von Luftfeuchtigkeit gebildet. In beiden Patenten wird die Vernetzung von PVP erwähnt, wobei jedoch die chemische Vernetzung insbesondere durch Zugabe von Natronlauge bewirkt wird. Beiden Patenten ist aber gemeinsam, daß ihre Membranen nach mehrmaliger Wasserdampfsterilisation bei 2 bar nicht mehr ausreichend mit Wasser benetzbar sind. Ebenso sind die Membranen nach Extraktion mit siedendem Alkohol und anschließendem Trocknen nicht mehr mit Wasser benetzbar.

In der EP 02 28 072 werden Membranen beschrieben, die aus einem Gemisch eines wasserlöslichen Polymeren wie PVP oder Polyethylenglykol und einem membranbildenden Polymeren bestehen, wobei letzteres dadurch charakterisiert ist, daß es in unverarbeiteter Form 2 - 4 % Wasser aufnimmt. In dieser Schrift wird ausdrücklich zwischen den verschiedenen Typen aromatischer Polysulfone unterschieden und darauf hingewiesen, daß nur Polymere mit 2 - 4 % Wasseraufnahme, also von aromatischen Polysulfonen

ausschließlich nur Polyethersulfon und nicht Polysulfon, das eine geringere Wasseraufnahme besitzt, zur Herstellung hydrophiler Membranen geeignet sind.

Membranen auf Basis aromatischer Sulfone stellen wegen ihrer äußerst vorteilhaften thermischen und chemischen Widerstandsfähigkeit, nicht zuletzt auch wegen ihrer Unbedenklichkeit beim Kontakt mit Lebensmitteln, in Prozessen der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie ein äußerst wünschenswertes Material dar. Da sie aber hydrophob sind (insbesondere Polysulfon und Polyarylsulfone mit einer Wasseraufnahmefähigkeit von unter 2 %) müßten sie vor ihrem Einsatz hydrophiliert werden. Die bisherigen Hydrophilisierungsmethoden, insbesondere für Polysulfone und Polyarylsulfone, reichten aber nicht aus, um die Hydrophilie der Membran auch nach mehrfacher, für eine Sterilisation erforderliche Wasserdampfsterilisation bzw. Alkoholextraktion aufrecht zu erhalten. Ihre Einsatzfähigkeit war daher beschränkt. Für eine einfache Anwendung, z.B. bei Sterilfiltration wässriger Medien, ist entscheidend, daß die Membranen ohne großen Aufwand auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft werden können, das heißt, die Membranen sollten in ihren Filterhaltern bzw. ihrem Filtermodul ohne Ausbau derselben aus der Filteranlage getestet werden können. Dies ist bei mehrmaliger Verwendung nur möglich, wenn die Membrane auch nach mehrmaliger Sterilisation vollständig wasserbenetzbar bleiben. Ein Membranfilter, das auch nur eine hydrophobe Stelle besitzt, besteht wegen des Durchganges des Testgases durch diese hydrophobe Stelle die Prüfung nicht und muß aus Sicherheitsgründen verworfen werden, obwohl die Membran eigentlich noch intakt gewesen wäre.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, aus der thermisch und chemisch widerstandsfähigen Kunststoffklasse der aromatischen Polysulfone Membranen bereitzustellen, welche zur Sterilfiltration von wässrigen Lösungen einsetzbar sind und auch nach mehrmaliger Wasserdampfdestillation permanent hydrophil bleiben und damit ohne zusätzlichen Aufwand getestet werden können sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

Die Aufgabe wird verfahrensmäßig so gelöst, daß nach an sich bekannten Verfahren hergestellte Membranen vor oder nach dem Trocknen durch ein Imprägnierbad geleitet werden, welches als wässrige Lösung enthält:

- 0,01 - 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 0,01 - 2 Gew.-% eines Copolymers, bestehend aus 5 - 80 % Monomeranteilen aus Vinylpyrrolidon und insgesamt 95 - 20 % Monomeranteilen eines oder mehrerer hydrophober Monomere,
- Peroxodisulfat in der 0,1 - 10-fachen gewichtsprozentualen Menge des eingesetzten Gesamtgewichts aus PVP und Polymer, und
- einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen in solcher Menge, daß eine Trübung der wässrigen Lösung gerade vermieden wird, und die so imprägnierte Membran über einen Zeitraum von 1 - 60 Minuten auf eine Temperatur von 70 - 150 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen wird.

Die so erhaltenen Membranen sind auch nach mehrmaliger Wasserdampfsterilisation bzw. Extraktion mit siedendem Alkohol ohne Benetzungshilfsmittel spontan wasserbenetzbar und können somit in ihrer Filterhalterung bzw. in ihrem Filtermodul geprüft werden.

Das aromatische Polysulfon wird in an sich bekannter Weise in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Als solches kommen unter anderem in Frage:

Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon. Üblicherweise sind die Polymerlösungen zusätzlich noch mit einem weiteren Stoff, dem sogenannten Nichtlöser vermischt. Es ist auch möglich, mehrere Nichtlöser zu verwenden. Der Nichtlöser hat die Aufgabe, die Polymerlösung so nahe an den Fällpunkt des Polymeren zu bringen, daß bei der Membranausbildung schon geringe Mengen eines weiteren oder des gleichen Nichtlösers zur Membranausformung beitragen. Als Nichtlöser können eine ganze Reihe verschiedener Stoffe Verwendung finden. Im allgemeinen werden wasserlösliche Nichtlöser bevorzugt, da dann die fertige Membran ohne großen Aufwand mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Geeignete Nichtlöser sind unter anderem:

Polyethylenglykol, Ethylenglykol, Glycerin, Wasser, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butyrolacton.

Als weitere Komponente kann z.B. Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingesetzt werden, um die Viskosität der Polymerlösung in gewünschter Weise zu verändern. Durch weitere Additive wie z.B. Nucleierungsmittel, Tenside, oder leicht flüchtige Löser oder Nichtlöser kann die Membranstruktur in gewünschter Weise beeinflusst werden.

Die so hergestellte Polymerlösung wird als dünner Film auf eine Unterlage gegossen und dann durch Einwirken von feuchter Luft oder durch Eintauchen des Films in ein Nichtlöserbad verfestigt.

Als Unterlage für solche Flachmembranen kann auch ein Vlies oder ein anderes Trägermaterial zur Verstärkung dienen.

Die Membran kann auch als Kapillarmembran ausgebildet werden, indem die Polymerlösung durch eine Ringspaltdüse extrudiert wird. Im Inneren der Düse wird gleichzeitig eine Innenflüssigkeit aus einem geeigneten Löser/Nichtlöser-Gemisch eingespeist, um so den inneren Raum der Kapillarmembran auszubilden. Die so geformte fadenförmige Lösung wird durch Eintauchen in ein geeignetes Fällbad verfestigt.

5 Nach der Verfestigung wird die Flach- oder Kapillarmembran in Wasser zwischen 10 und 100°C ausgewaschen, um Lösungsmittel und Nichtlöser aus der Membran zu entfernen. Die ausgewaschene Membran wird anschließend getrocknet, um so die anwendungsreife Membran zu erhalten. Der entscheidende Schritt der Erfindung kann nun vor oder nach dem Trocknen durchgeführt werden.

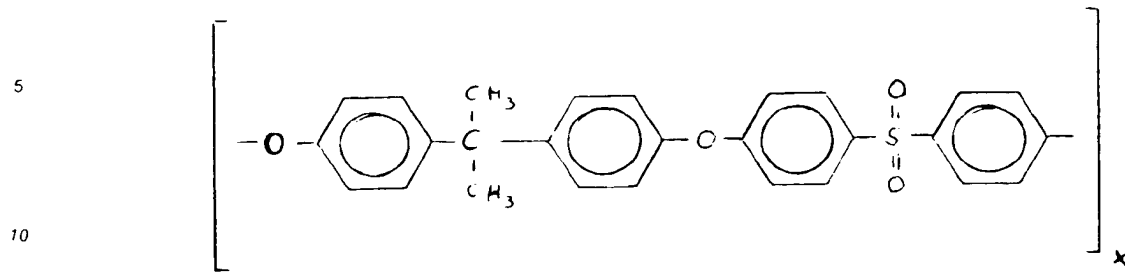
10 Dazu wird die fertige Membran im nassen oder trockenen Zustand durch ein Imprägnierbad geleitet, welches 0,01 - 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 0,01 - 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon-Copolymere in wässriger Lösung enthält. Für eine Imprägnierung von noch nassen Membranen reicht ein Zeitintervall von mindestens 5 bis ca. 60 Sekunden aus. Für zuvor getrocknete Membranen benötigt man einen Zeitraum von mindestens 2 bis 10 Sekunden. Die Copolymere sind dadurch gekennzeichnet, daß aus 5 - 80 % Monomeranteilen aus Vinylpyrrolidon und insgesamt entsprechend 95 - 20 % Monomeranteilen eines oder 15 mehrerer hydrophober Monomere hergestellt werden. Statt eines einzelnen hydrophoben Monomeren sind auch Gemische verschiedener Monomere denkbar, wobei entscheidend ist, daß ein wesentlicher Anteil dieser Monomere hydrophob ist.

Zusätzlich erhält die Imprägnierlösung noch Peroxodisulfat, bevorzugt in Form des Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes. Der Anteil des Peroxodisulfat liegt zwischen 0,1 bis zum zehnfachen der eingesetzten Polymere (PVP plus Copolymer zusammen) vorzugsweise zwischen dem 0,2 bis dreifachen. Als 20 Hilfslösungsmittel wird zusätzlich zum Wasser ein Alkohol verwendet, von dem so viel der Lösung zugegeben wird, daß die Polymere ohne wesentliche Trübung löslich sind.

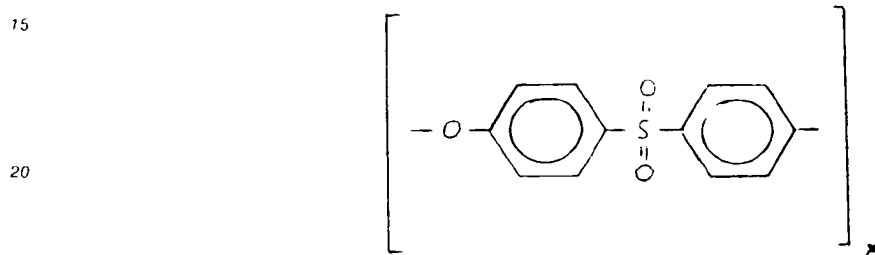
Die so imprägnierte Membran wird anschließend auf 70 - 150°C, vorzugsweise 80 - 110°C über einen Zeitraum von 1 - 60 Minuten, vorzugsweise 2 - 10 Minuten, erhitzt. Durch diese Erhitzung erfolgt eine 25 drastische Verbesserung der nach Dampfsterilisation noch vorhandenen hydrophilen Eigenschaften der Membranen.

Unter dem als Matrix-Polymer verwendeten aromatischen Polysulfon wird ein Polymer verstanden, daß als Struktureinheit mindestens die Sulfongruppe (-SO₂-) und den aromatischen Benzolring mit mindestens zwei Valenzen enthält. Die Food & Drug Administration, USA, unterscheidet dabei zwischen Polysulfon, 30 Polyethersulfon und Polyarylsulfon (21 CFR Ch.I (4-1-89 Edition), § 177.1560 - § 177.2450). Diese Polymere sind ihrer Struktur nach folgendermaßen gekennzeichnet

Polysulfon

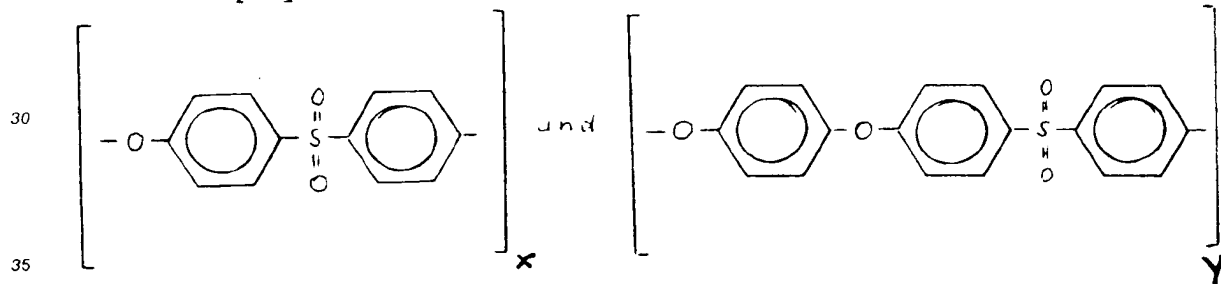


Polyethersulfon

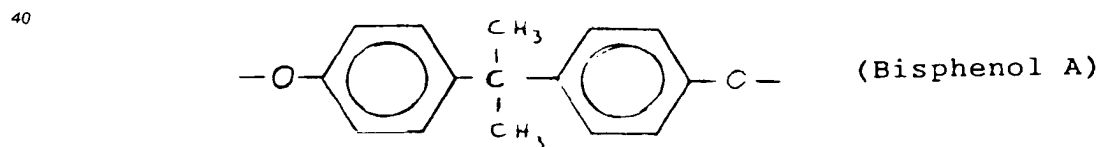


Polyarylsulfon

Copolymer aus:



Polysulfon unterscheidet sich von den beiden anderen erwähnten Verbindungen durch die Struktureinheit



welche durch ihren ausgeprägten hydrophoben Charakter für die geringe Hydrophilie dieses Polymers verantwortlich ist. Die beiden anderen Polymere, insbesondere Polyethersulfon, weisen eine höhere Wasseraufnahme auf. Polyethersulfon hat gemäß EP 0 228 072 eine Wasseraufnahme von 2,5 %. Neben diesen handelsüblichen Typen aromatischer Polysulfone ist noch eine Reihe anderer Polysulfone ähnlicher Struktur möglich, wobei insbesondere auf aromatische Polysulfone mit der Struktureinheit Bisphenyl hingewiesen wird, die üblicherweise als Polyphenylsulfon bezeichnet werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können jedoch alle aromatischen Polysulfone permanent hydrophiliert werden.

Der Zusatz eines oder mehrerer hydrophober Monomere zur Ausbildung des Copolymeren im Imprägnierbad ist essentiell. Vinylpyrrolidon allein vermittelt keine anhaltende Hydrophilie bei Behandlung der Membranen mit Wasserdampf. Das resultierende Copolymer würde also keine permanente Hydrophilie gewährleisten.

Selbstverständlich ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrophilierung nicht allein auf Membranen für Mikrofiltration beschränkt; auch solche Membranen mit charakteristischen Porengrößen für Ultrafiltration und Umkehrosmose auf Basis aromatischer Polysulfone können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren permanent hydrophiliert werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand typischer Beispiele näher erläutert:

Um eine praxisrelevante Dampfbehandlung der Membran im Labor zur simulieren, wurde ein Versuchsaufbau gewählt, wie in der Figur dargestellt ist.

Der Dampferzeuger 1 wird auf einen Dampfdruck von 2 bar (entsprechend 134 °C) eingestellt. Der Differenzdruckregler 2 stellt sicher, daß der Differenzdruck an der Membran 3 im Bereich 0,1 - 0,3 bar gehalten wird, um ein Durchströmen durch die Membran sicherzustellen, aber die Membran vor Schaden durch zu hohen Differenzdruck zu bewahren. Das Kondensat wird in einem Kondensatabscheider 5 niedergeschlagen und in einem Behälter 6 gesammelt.

TEST AUF WASSERBENETZBARKEIT

Aus einer trockenen Testmembran wird ein Stück (50 mm Durchmesser) ausgestanzt und auf Wasser von 20 °C gelegt. Nach einer Minute wird visuell überprüft, ob die Membran fleckenfrei von Wasser benetzt wurde. Eine Membran wird dann als spontan wasserbenetzbar bezeichnet, wenn sie praktisch fleckenfrei mit Wasser benetzt ist. Dies gilt für alle Membranen mit Porendurchmessern im Mikrofiltrationsbereich von 0,01 - 5 µm.

TEST AUF HYDROPHILIE

Die trockene Membran wird in einen Filterhalter eingespannt, mit Wasser von 20 °C beschichtet (Höhe ca. 5 - 10 mm) und von unten mit Luftdruck beaufschlagt (= Blaspunktmessung). Nach Messung des Blaspunktes wird die Membran in einem anderen Filterhalter mit Ethanol benetzt und mit 10 ml Wasser pro cm² Membran ausgespült. Danach wird wieder der Blaspunkt, jedoch mit der nassen Membran, gemessen.

Bewertung: Wenn der Blaspunkt der ersten Messung mindestens 80 % der zweiten Messung beträgt, wird die Membran als hydrophil, ansonsten als hydrophob bezeichnet.

Beispiel 1

In einer Mischung von 100 g N-Methylpyrrolidon und 190 g Polyethylenglykol (Pluriol 400) werden 30 g Polysulfon P1800 unter Rühren und gelindem Erwärmen gelöst. Zu dieser Mischung werden 0,6 g Polyvinylpyrrolidon (Kollidon K90) zugesetzt und ebenfalls unter Rühren aufgelöst. Die entstandene viskose Lösung wird als Film von 0,03 mm Dicke auf eine Glasplatte ausgestrichen und an der Luft stehen gelassen. Während des Stehens nimmt die hygroskopische Lösung aus der Luft Feuchtigkeit auf. Dadurch wird das Polysulfon ausgefällt und nach dem sich die so entstandene Membran genügend verfestigt hat, wird sie nach Auswaschen mit Wasser getrocknet. Das so hergestellte Membranmaterial ist teilweise hydrophil.

Nach dem Auswaschen der Lösungsmittel mit Hilfe von Wasser kann durch einen weiteren Verfahrensschritt das in der Membran noch vorhandene, eventuell noch auswaschbare Polyvinylpyrrolidon unlöslich gemacht werden. Dazu wird die ausgewaschene Membran in eine heiße 10 prozentige Natronlauge über einen Zeitraum von etwa 1 Minute eingelegt. Anschließend wird die Natronlauge mit Hilfe von Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene Membran benetzt nach dem Trocknen spontan mit Wasser.

a) Ein Teil der Membran wird über einen Zeitraum von 2 Stunden in einem Soxhlet-Extraktor mit siedendem Ethanol extrahiert. Die Membran ist nach dem Trocknen vollständig hydrophob.

b) Ein anderer Teil der Membran wird eine halbe Stunde mit Dampf bei 134 °C durchströmt. Nach dem Trocknen ist die Membran vollständig hydrophob.

Beispiel 2

In einer Mischung von 100 g N-Methylpyrrolidon und 190 g Polyethylenglykol (Pluriol 400) werden 30 g Polysulfon P1800 unter Rühren und gelindem Erwärmen gelöst. Zu dieser Mischung werden 0,6 g Polyvinylpyrrolidon (Kollidon K90) zugegeben und ebenfalls unter Rühren aufgelöst. Die entstandene viskose Lösung wird als Film von 0,3 mm Dicke auf eine Glasplatte ausgestrichen und an der Luft stehen gelassen. Während des Stehens nimmt die hygroskopische Lösung aus der Luft Feuchtigkeit auf. Dadurch wird das Polysulfon ausgefällt. Nachdem sich die so entstandene Membran genügend verfestigt hat, wird sie mit

Wasser ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die so getrocknete Membran wird anschließend in eine Lösung aus 0,3 % PVP K90, 0,3 % Copolymer VP/VA 1:1 und 0,5 % Natriumperoxodisulfat in Wasser/Ethanol 4:1 getaucht, nach 5 Sekunden herausgenommen, mit Papier abgetupft und auf einem Walzentrockner bei einer Temperatur von 90 °C getrocknet.

- 5 a) Ein Teil dieser Membran wird mit Ethanol in einem Soxhlet-Extraktor über einen Zeitraum von 2 Stunden extrahiert. Die Membran benetzt nach dem Trocknen vollständig und spontan mit Wasser.
- b) Ein anderer Teil der Membran wird dreimal je eine halbe Stunde lang mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 134 °C durchströmt. Nach dem Trocknen wird die Membran wieder vollständig mit Wasser benetzt.

10

Beispiel 3

- 11 Gewichtsteile Polyphenylsulfon (Radel R5000, Firma Amoco) wurden unter Rühren bei 80 °C in 34,8 Gewichtsteilen NMP (N-Methylpyrrolidinon) aufgelöst. Die homogene Lösung wird sodann auf 30 °C abgekühlt und unter intensivem Rühren ein Gemisch aus 52,2 Gewichtsteilen PEG 400 und 3 Gewichtsteilen Glycerin langsam zugegeben. Es wird 3 Stunden bis zur Homogenität der Lösung weiter gerührt und sodann durch Stehenlassen der Lösung im verschlossenen Gefäß über einen Zeitraum von 15 Stunden die Lösung entgast.

- 20 Die entgaste Lösung wird mit Hilfe eines Rakels auf einer Glasplatte zu einem Film mit 260 µm Dicke ausgegossen. Der Lösungsfilm wird mit Luft bei 25 °C, 95 % relativer Luftfeuchtigkeit und 0,2 m/s Luftgeschwindigkeit überstrichen. Durch Aufnahme von Wasser aus der Luft wird das Polymer ausgefällt.

- Nach Verfestigung des Polymers wird die enthaltene Membran nach einer halben Stunde von der Glasplatte genommen und in Wasser bei einer Temperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 2 Stunden ausgewaschen. Anschließend wird die Membran herausgenommen und auf einem Walzentrockner bei 90 °C getrocknet.

- 25 Die erhaltene Membran hat folgende Kenndaten:

Dicke: 150 µm

Blaspunkt in Wasser: 1,7 bar

Wasserdurchfluß: 48 ml/(cm²min bar)

- 30 Die Membran ist mit Wasser benetzbar.

- a) Die so erhaltene Membran wird in einem Soxhlet-Extraktor über einen Zeitraum von 2 Stunden in siedendem Ethanol extrahiert. Nachdem die Membran getrocknet war, benetzte sie nicht mehr mit Wasser.
- b) Ein anderer Teil der Membran wurde dreimal über einen Zeitraum von einer halben Stunde bei jeweils 134 °C mit Wasserdampf durchströmt. Nach dem Trocknen war die Membran hydrophob.

35

Beispiel 4

- 40 Eine gemäß Beispiel 4 hergestellte Membran wurde in nassem Zustand in ein Imprägnierbad aus 0,22 % PVP K120 und 0,2 % VP/VA Copolymer 1:1 und 0,5 % Kaliumperoxodisulfat in Ethanol/Wasser 1:4 getaucht und nach 10 Minuten herausgenommen. Die Membran wurde sodann auf einem Walzentrockner bei 95 °C getrocknet.

Die so erhaltene Membran wies folgende Kenndaten auf:

Blaspunkt in Wasser: 1,7 bar

- 45 Wasserdurchfluß: 44 ml/(cm²min bar)

Die Membran war spontan mit Wasser benetzbar.

- a) Die Membran wurde in einem Soxhlet-Extraktor über einen Zeitraum von 2 Stunden in siedendem Ethanol extrahiert. Nachdem die Membran getrocknet war, konnte sie mit Wasser benetzt werden.
- b) Ein anderer Teil der Membran wurde fünfmal über einen Zeitraum von je einer halben Stunde bei einer Temperatur von 134 °C mit Wasserdampf durchströmt. Nach dem Trocknen war die Membran hydrophil.

50

Patentansprüche

- 55 1. Hydrophile Membran auf Basis von aromatischem Polysulfon mit einer Gleichgewichts-Wasserabsorption in unverarbeitetem Zustand von weniger als 2 %, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran nach mehrmaliger Sterilisation mit strömendem Wasserdampf bei 2 bar (entsprechend 134 °C) über einen Zeitraum von insgesamt mindestens einer Stunde und/oder nach mehrmaliger Extraktion mit siedendem

dem Alkohol über einen Zeitraum von insgesamt mindestens 2 Stunden spontan wasserbenetzbar bleibt.

2. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran als mikroporöse Membran ausgebildet ist und eine maximale Porengröße im Bereich von 0,01 - 5 µm aufweist.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flachmembran ausgebildet ist.
4. Membran nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einer Vlies- oder Trägerschicht als Verstärkung angeordnet ist.
5. Verfahren zur Herstellung einer permanent hydrophilen Membran auf Basis von aromatischem Polysulfon, wobei das die Membran aufbauende aromatische Polysulfon nach an sich bekannten Verfahren in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend durch Koagulation der Polymerlösung in einem geeigneten Fällbad unter Einhaltung der für die gewünschte Morphologie der Membran obligatorischen Verfahrensparameter als Flach- oder Kapillarmembran ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltene Membran vor oder nach dem Trocknen durch ein Imprägnierbad geleitet wird, welches als wässrige Lösung enthält:
 - 0,01 - 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 0,01 - 2 Gew.-% eines Copolymers, bestehend aus 5 - 80 % Monomeranteilen aus Vinylpyrrolidon und 95 - 20 % Monomeranteilen eines oder mehrerer hydrophober Monomere,
 - Peroxodisulfat in der 0,1 - 10-fachen gewichtsprozentualen Menge des eingesetzten Gewichts an PVP und Copolymer, und
 - einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen in solcher Menge, daß eine Trübung der wässrigen Lösung gerade vermieden wird,
 und daß die so imprägnierte Membran über einen Zeitraum von 1 - 60 Minuten auf eine Temperatur von 70 - 150 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran vor dem Trocknen über einen Zeitraum von 5-60 Sekunden durch das Imprägnierbad geleitet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran nach dem Trocknen über einen Zeitraum von 2-10 Sekunden durch das Imprägnierbad geleitet wird.
8. Verfahren nach jedem der Ansprüche 5-7, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobes Monomer Vinylacetat eingesetzt wird.
9. Verfahren nach jedem der Ansprüche 5-8, dadurch gekennzeichnet, daß das Peroxodisulfat in Form seines Na- und/oder K- und/oder NH₄-Salzes zugesetzt wird.
10. Verfahren nach jedem der Ansprüche 5 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Peroxodisulfat in der 0,2 - 3-fachen Menge des eingesetzten Gesamtgewichts von PVP und Copolymer zugesetzt wird.
11. Verfahren nach jedem der Ansprüche 6 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran nach dem Imprägnieren auf 80 - 110 °C erhitzt wird.
12. Verfahren nach jedem der Ansprüche 5 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran nach dem Imprägnieren über einen Zeitraum von 2 - 10 Minuten erhitzt wird.

